

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 872 504**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **04 07197**

⑤① Int Cl^B : C 01 B 7/07 (2006.01), C 07 C 309/04

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.06.04.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.01.06 Bulletin 06/01.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : OLLIVER JEAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PURIFICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SOUS-PRODUIT DE LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE MÉTHANE
SULFONIQUE.

⑤⑦ Procédé de purification de l'acide chlorhydrique sous-
produit de la synthèse de l'AMS, caractérisé en ce que le
flux gazeux de chlorure d'hydrogène évacué en tête du
réacteur de synthèse est mis en contact dans une colonne
de traitement, à contre-courant, avec un flux consistant en
une solution aqueuse d'un acide choisi parmi l'acide méthane
sulfonique, l'acide chlorhydrique ou d'un mélange de ces
2 acides, à une température comprise entre 80 et 130°C.

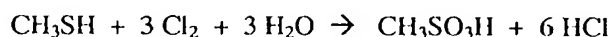
FR 2 872 504 - A1



- 1 -

La présente invention concerne le domaine de l'acide méthane sulfonique (ci-après AMS) et a plus particulièrement pour objet un procédé de purification de l'acide chlorhydrique sous-produit lors de la synthèse de l'AMS.

- 5 La synthèse de l'AMS à partir de méthylmercaptan et de chlore est généralement effectuée selon la réaction :



- 10 Selon un procédé de fabrication correspondant, le méthylmercaptan et le chlore sont introduits à l'état gazeux dans un réacteur en phase homogène contenant une solution aqueuse d'AMS et porté à une température comprise entre 90 et 110°C. L'AMS produit par la réaction est évacué sous la forme d'une solution aqueuse en fond de réacteur et le chlorure d'hydrogène (à l'état gazeux) est évacué en tête.

- 15 La quantité de chlorure d'hydrogène sous-produit par ce procédé est très importante et il y a donc un grand intérêt à le valoriser, en particulier sous la forme d'acide chlorhydrique.

- Toutefois, au cours de la réaction qui conduit à l'AMS, il se produit dans le réacteur des quantités importantes d'un intermédiaire relativement volatil, le chlorure de méthanesulfonyle $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (également dénommé ci-après "CMS"), dont une partie est entraînée dans le courant (ou flux) gazeux de chlorure d'hydrogène évacué en tête du réacteur. Lorsque ce flux gazeux est mis en contact avec de l'eau dans une colonne d'absorption afin de produire l'acide chlorhydrique (opération qualifiée d'abattage), le CMS se transforme par hydrolyse en AMS qui pollue la solution d'acide chlorhydrique ainsi obtenue, la rendant de ce fait impropre à un certain nombre d'applications.
- 20 On connaît par la demande EP 894 765 un procédé de purification de l'acide chlorhydrique sous-produit de la synthèse de l'AMS qui remédie à cet inconvénient.

- Selon ce procédé, l'excès de CMS compris dans le flux gazeux de chlorure d'hydrogène évacué en tête du réacteur est, dans une première étape, enlevé par lavage dudit flux, au voisinage de la température ambiante, par un flux consistant d'une partie de l'AMS produit par la réaction. Toutefois comme le courant gazeux après cette première étape se trouve à une température voisine de 20°C, il peut contenir encore jusqu'à environ 9000 ppm de CMS qui sont susceptibles de conduire, par exemple, à
- 30

- 2 -

une solution d'acide chlorhydrique 33 % en poids contenant de 1500 à 2500 ppm d'AMS. Dans le présent texte, les pourcentages indiqués correspondent, en l'absence d'indications contraires, à des pourcentages en poids.

C'est la raison pour laquelle l'EP 894 765 enseigne une 2^{ème} étape de
5 purification qui consiste dans l'injection (dans le flux gazeux de chlorure d'hydrogène) d'une quantité d'eau comprise entre 0,01 et 20% de la masse de chlorure d'hydrogène, à une température inférieure ou égale à 15°C.

Cette deuxième étape a pour effet d'abaisser la teneur en CMS du courant gazeux d'HCl à une valeur qui, variant selon les conditions opératoires, est de l'ordre de
10 100 à 300 ppm, et au minimum de 24 ppm.

Ces valeurs sont toutefois susceptibles de conduire à des concentrations en AMS ou en CMS résiduel dans l'acide chlorhydrique (obtenu par abattage du courant gazeux de chlorure d'hydrogène) qui sont encore trop élevées au regard d'un certain nombre d'applications, notamment les applications dites "alimentaires", parmi
15 lesquelles on peut citer les traitements de régénération des résines mises en œuvre dans les adoucisseurs d'eau.

Un but de la présente invention est ainsi de récupérer le chlorure d'hydrogène sous-produit par le procédé de fabrication de l'AMS sous la forme d'une solution d'acide chlorhydrique ayant une teneur encore réduite en AMS.

20 Un autre but de la présente invention est d'abaisser davantage la teneur en CMS du flux de chlorure d'hydrogène gazeux issu du réacteur.

Il a à présent été trouvé que ces buts sont atteints en totalité ou en partie par le procédé de purification selon l'invention.

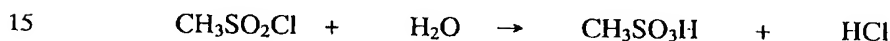
La présente invention a donc pour objet un procédé de purification de l'acide
25 chlorhydrique sous-produit de la synthèse de l'AMS, caractérisé en ce que le flux gazeux de chlorure d'hydrogène évacué en tête du réacteur de synthèse est mis en contact dans une colonne de traitement, à contre-courant, avec un flux consistant en une solution aqueuse d'un acide choisi parmi l'acide méthane sulfonique, l'acide chlorhydrique ou d'un mélange de ces 2 acides, à une température comprise entre 80 et
30 130°C.

Des flux d'AMS et d'acide chlorhydrique sont facilement disponibles dans l'atelier de fabrication mettant en œuvre la synthèse de l'AMS.

- 3 -

Ce procédé permet, de manière avantageuse, d'abaisser la teneur en CMS du flux gazeux de chlorure d'hydrogène évacué en tête du réacteur, à une valeur inférieure à 0,1 ppm, donc bien inférieure à celle obtenue par le procédé décrit par l'EP 894 765. Il en résulte également la possibilité d'obtenir, après abattage à l'eau dudit courant gazeux une solution d'acide chlorhydrique dont la teneur totale en AMS et CMS résiduels est inférieure à 5 ppm. De plus, ce gain en pureté du flux gazeux de chlorure d'hydrogène est obtenu par un procédé plus simple (en une seule étape), que celui en deux étapes enseigné par l'EP 894 765. Enfin ce procédé permet de travailler à pression voisine de la pression atmosphérique, ce qui est également très avantageux en terme de simplification.

Il apparaît que la mise en contact du CMS avec la solution aqueuse d'AMS et/ou d'acide chlorhydrique, à une température comprise dans le domaine indiqué, permet la réaction d'hydrolyse dudit CMS en AMS selon :



L'AMS obtenu conformément à cette réaction d'hydrolyse est de plus séparé du courant gazeux de chlorure d'hydrogène, par entraînement dans le flux de solution aqueuse acide.

Le flux gazeux de chlorure d'hydrogène est donc introduit dans la partie inférieure de la colonne de traitement, et le flux de solution aqueuse acide est introduit en tête de cette dernière. Ce dernier flux, après sa mise en contact avec le flux d'HCl gaz (et l'entraînement de l'AMS produit par l'hydrolyse), est recueilli en pied de la colonne de traitement et renvoyé en tête de cette même colonne au moyen d'un circuit approprié comprenant une pompe et un échangeur thermique permettant le maintien de la température dans le domaine de 80 à 130°C. Ce circuit comprend également une entrée pour l'injection d'eau pure destinée à compenser la consommation d'eau par hydrolyse du CMS, et une purge destinée à évacuer une partie de la solution aqueuse acide de manière à maintenir constante la teneur en AMS de celle-ci.

Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, le flux gazeux de chlorure d'hydrogène et le flux de solution aqueuse acide sont mis en contact à une température comprise entre 100 et 125°C.

- 4 -

La solution aqueuse acide peut contenir des proportions variables d'AMS pouvant aller de 0,1 à 90%, de préférence entre 50 et 70 %. Il faut donc ajuster la purge (et donc également la quantité d'eau injectée en appoint dans le circuit mentionné ci-dessus) au titre désiré en AMS. Le débit de purge dépend de la quantité de CMS apporté par l'HCl gaz à épurer. A titre d'exemple, si l'on traite 51 g/h d'HCl gaz contenant 0,9% de CMS que l'on hydrolyse totalement en AMS par une solution aqueuse acide à 10% d'AMS, il faut purger 3,85 ml/h de cette solution pour évacuer les 0,385 g/h d'AMS formé. On fait donc un apport d'eau équivalent.

10

Description de la figure 1 :

On utilise le dispositif de laboratoire décrit dans la figure unique 1 ci-jointe. Ce dispositif, conçu pour traiter un flux gazeux de 35 litres/heure de chlorure d'hydrogène (environ 57 g/h), est en verre avec des canalisations en PolyTétraFluoroEthylène (PTFE).

Du CMS pur est utilisé comme fluide de saturation d'un flux de chlorure d'hydrogène provenant d'une bouteille de gaz pur pressurisée. A travers le saturateur (1) contenant le CMS à l'état liquide, on fait passer le courant (2) d'HCl gaz qui ressort saturé en CMS, et est amené via les conduits (3) et (4) dans une colonne de traitement (C) de section 26 mm comportant deux parties principales :

- une zone d'échange thermique et d'hydrolyse (5) remplie d'anneaux raschig de 2 mm sur une hauteur de 30 cm, l'échange thermique se faisant par l'intermédiaire d'une double enveloppe parcourue (6 et 7) par un fluide caloporteur,
- une zone de rebouillage (8) elle-même pourvue de son propre système d'échange thermique comportant un chauffe-ballon (9).

Le transfert et le recyclage du flux de solution aqueuse acide sont assurés par un circuit comprenant la pompe (12), les canalisations (11 et 13) et le système de dispersion (14) en tête de la colonne (C). L'injection d'eau pure en appoint se fait par la canalisation (15) et la purge par la canalisation (10).

Après passage au travers de la zone d'échange thermique et d'hydrolyse, le flux gazeux comprenant le chlorure d'hydrogène, les condensats et la vapeur d'eau

- 5 -

entraînés emprunte la conduite (16) et traverse le condenseur (17). Il est ensuite dirigé par la conduite (18) dans le séparateur (19).

Ce séparateur (19) est destiné à retenir les dernières éventuelles gouttelettes liquides entraînées par le courant gazeux, lesquelles sont évacuées par la conduite (22).

5 Il est pour cela muni d'une couche (20) de 5 centimètres d'épaisseur constituée de laine de quartz tassée qui est, préalablement à son installation, lavée à l'acide chlorhydrique concentré, rincée à l'eau distillée et séchée à l'alcool anhydre.

Le courant gazeux de chlorure d'hydrogène ainsi épuré est ensuite amené par la conduite (21) dans une colonne (22) d'abattage à l'eau. Cette colonne (22), alimentée
10 en eau par la conduite (23), est thermostatée et fonctionne en semi-continu pour produire en (24) de l'acide chlorhydrique titrant 33 ou 35 %, selon les besoins.

La même colonne (22) est utilisée pour contrôler le titre en CMS de du courant de chlorure d'hydrogène pollué à traiter, en faisant pour cela circuler le flux gazeux d'HCl chargé en CMS directement du saturateur (1) à la colonne (22) via les
15 conduits (3) et (25). Le titre en CMS dudit courant est alors calculé à partir du titre en AMS mesuré après abattage à l'eau dans la colonne (22).

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention et ne sauraient en aucun cas être interprétés comme devant en limiter la portée.

20

Exemple 1 : Purification d'un flux gazeux d'HCl contenant du CMS par mise en contact avec un flux d'une solution aqueuse d'AMS

25 Le chlorure d'hydrogène provenant de la bouteille de gaz pur pressurisé est diffusé dans le saturateur à CMS (1) maintenu à la température de 18,3°C, au débit de 51,5 g/h (soit 33,86 l/h). Le flux gazeux d'HCl se charge ainsi de 7120 ppm de CMS vapeur.

Il pénètre ensuite à la base de la colonne de traitement (C) à contre-courant
30 d'un flux de solution aqueuse acide constitué initialement de 70% d'AMS, porté à 120°C. Ce flux aqueux est injecté en circuit-fermé dans la colonne au débit de cinq litres/heure.

- 6 -

Le flux gazeux épuré passe ensuite au travers du séparateur (19) et est absorbé dans l'eau de la colonne d'abattage (22) dont le débit est ajusté pour obtenir une solution d'acide chlorhydrique d'un titre approximatif de 33%.

On mesure pour la solution d'acide chlorhydrique ainsi obtenue un titre en
5 CMS inférieur à 0,1 ppm, ainsi qu'un titre en AMS inférieur à 1 ppm.

Exemple 2 : Purification d'un flux gazeux d'HCl contenant du CMS par mise en contact avec un flux d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique

10

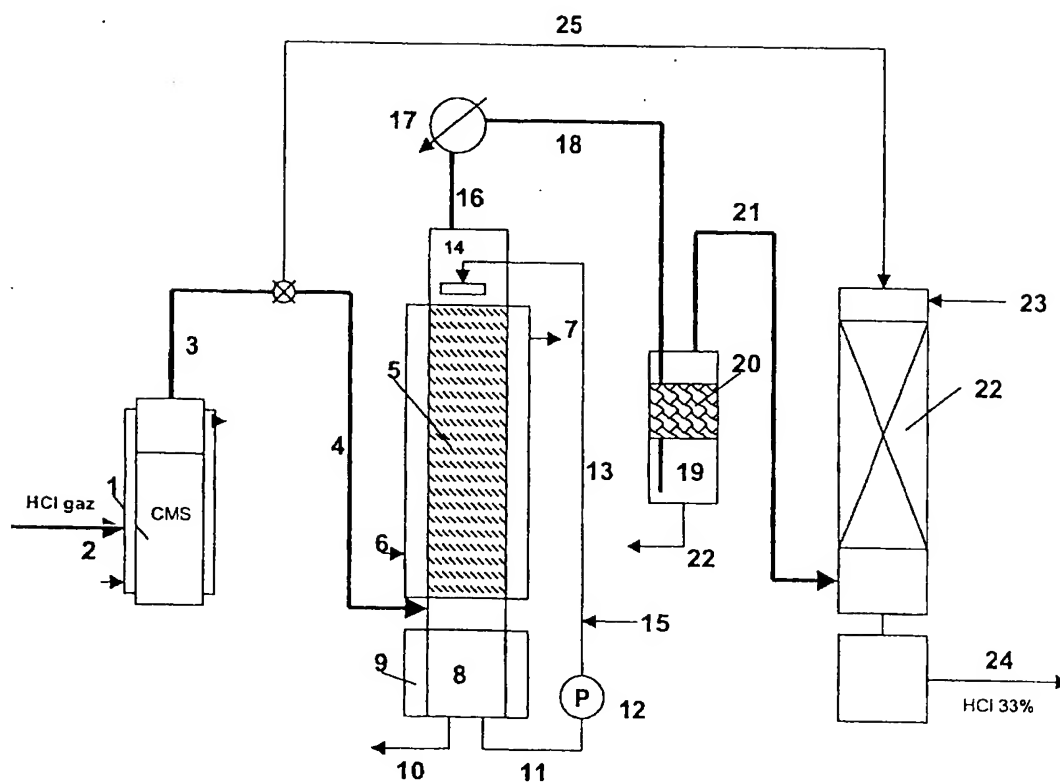
On répète l'exemple 1 en remplaçant la solution aqueuse acide de 70 % d'AMS par une solution à 20 % en acide chlorhydrique, proche de la composition azéotropique (20,22% HCl).

La température de la colonne d'hydrolyse est stabilisée entre 105 et 110°C (on
15 sait que le point d'ébullition de l'azéotrope eau/HCl est de 108°C sous 760 torrs).

On obtient le même résultat.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de purification de l'acide chlorhydrique sous-produit de la synthèse
du AMS, caractérisé en ce que le flux gazeux de chlorure d'hydrogène évacué en tête
du réacteur de synthèse est mis en contact dans une colonne de traitement, à contre-
courant, avec un flux consistant en une solution aqueuse d'un acide choisi parmi l'acide
méthane sulfonique, l'acide chlorhydrique ou d'un mélange de ces 2 acides, à une
température comprise entre 80 et 130°C.
- 10
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le flux gazeux de
chlorure d'hydrogène est introduit dans la partie inférieure de la colonne de traitement,
et le flux de solution aqueuse acide est introduit en tête de cette dernière.
- 15
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le flux de solution
aqueuse acide est, après sa mise en contact avec le flux d'HCl gaz, recueilli en pied de
la colonne de traitement, et renvoyé en tête de cette même colonne.
- 20
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le flux
gazeux de chlorure d'hydrogène et le flux de solution aqueuse acide sont mis en contact
à une température comprise entre 100 et 125°C.

Figure 1/1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

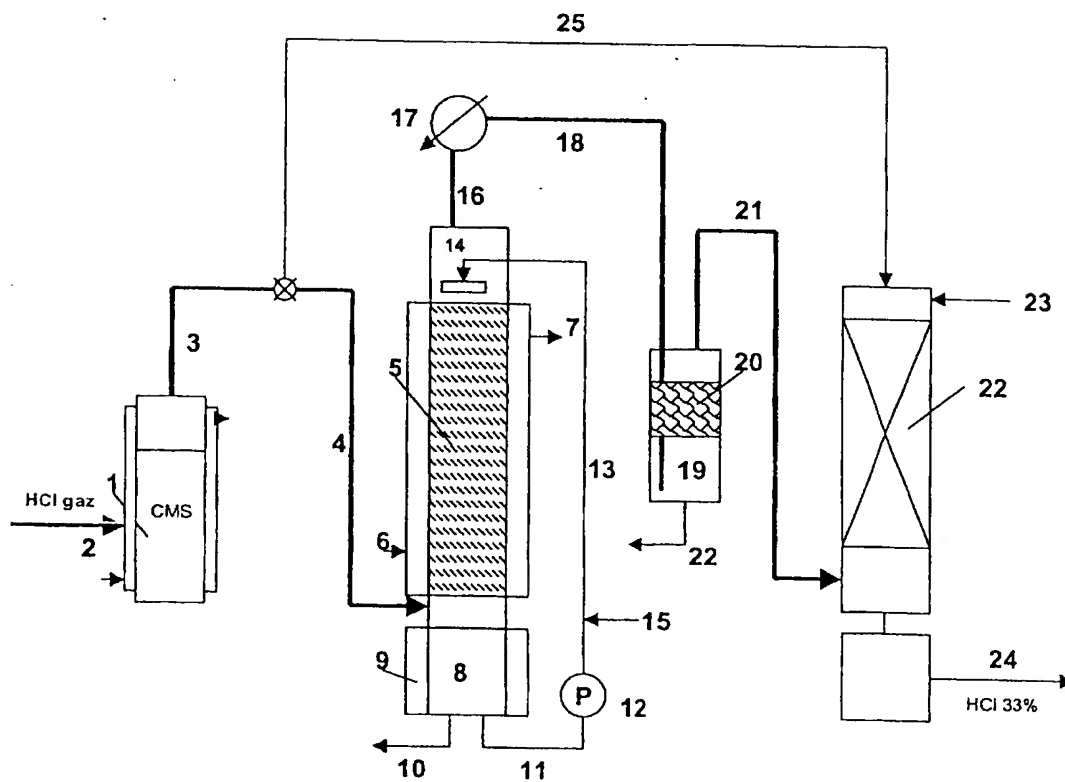
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 650946
FR 0407197

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Invention(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	EP 0 894 765 A (ATOCHEM ELF SA) 3 février 1999 (1999-02-03) * le document en entier *	1-5	C01B7/07 C07C309/04
A	US 3 387 430 A (SARVADI GEORGE JR) 11 juin 1968 (1968-06-11) * exemple 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C01B C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 janvier 2005		Werner, H	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

Figure 1/1





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 650946
FR 0407197

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Révélations(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	EP 0 894 765 A (ATOCHEM ELF SA) 3 février 1999 (1999-02-03) * le document en entier *	1-5	C01B7/07 C07C309/04
A	US 3 387 430 A (SARVADI GEORGE JR) 11 juin 1968 (1968-06-11) * exemple 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C01B C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 janvier 2005		Werner, H	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0407197 FA 650946**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12-01-2005
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0894765 A	03-02-1999	FR 2766809 A1	05-02-1999
		AT 199531 T	15-03-2001
		BR 9802799 A	07-12-1999
		CA 2242722 A1	31-01-1999
		CN 1207362 A	10-02-1999
		DE 69800560 D1	12-04-2001
		DE 69800560 T2	09-08-2001
		EP 0894765 A1	03-02-1999
		JP 11171854 A	29-06-1999
		TW 460412 B	21-10-2001
		US 6190635 B1	20-02-2001
US 3387430 A	11-06-1968	AUCUN	

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82



US007128890B2

(12) **United States Patent**
Ollivier

(10) **Patent No.:** **US 7,128,890 B2**
(45) **Date of Patent:** **Oct. 31, 2006**

(54) **PURIFICATION OF HYDROCHLORIC ACID
OBTAINED AS BY-PRODUCT IN THE
SYNTHESIS OF METHANESULFONIC ACID**

(75) **Inventor:** Jean Ollivier, Arudy (FR)

(73) **Assignee:** Arkema France, Puteaux (FR)

(*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this
patent is extended or adjusted under 35
U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) **Appl. No.:** 11/159,798

(22) **Filed:** Jun. 23, 2005

(65) **Prior Publication Data**
US 2006/0008410 A1 Jan. 12, 2006

(51) **Int. Cl.**
C01B 7/07 (2006.01)
C07C 309/04 (2006.01)

(52) **U.S. Cl.** 423/488; 423/240 R; 423/243.01;
423/245.02; 562/120

(58) **Field of Classification Search** 423/488,
423/240 R, 243.01, 245.02; 562/120, 124
See application file for complete search history.

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,626,004 A * 12/1971 Guertin 562/829

4,280,966 A * 7/1981 Hubenett 562/829
4,549,993 A * 10/1985 McElligott, Jr. 562/828
4,859,373 A * 8/1989 Ollivier et al. 562/119
5,801,283 A * 9/1998 Ollivier et al. 562/828
6,190,635 B1 2/2001 Ollivier et al. 423/488
6,852,883 B1 * 2/2005 Ollivier et al. 562/829

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

EP 894 765 3/2001

* cited by examiner

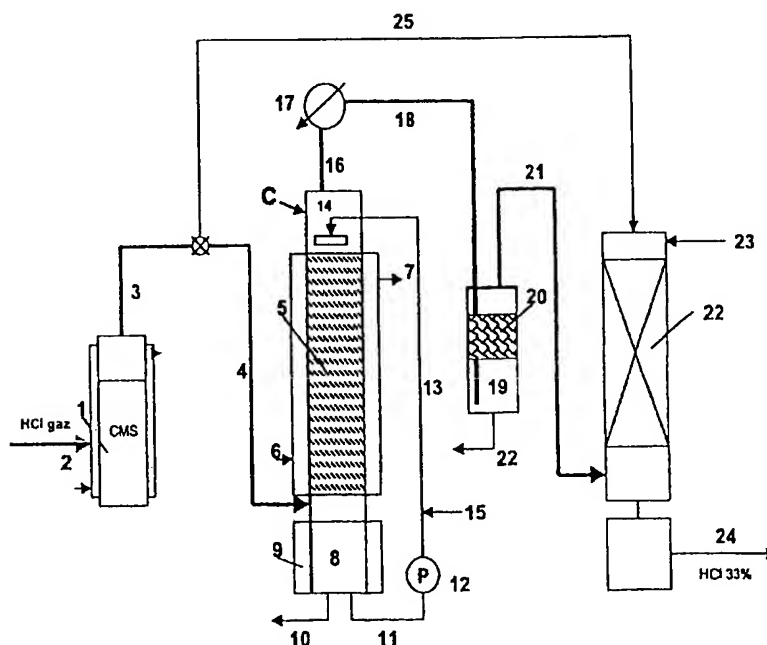
Primary Examiner—Ngoc-Yen Nguyen

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Steven D. Boyd

(57) **ABSTRACT**

Process for purifying the hydrochloric acid obtained as by-product in the synthesis of MSA, characterized in that the gaseous flow of hydrogen chloride evacuated from the top of the synthesis reactor is placed in contact in a treatment column, counter-currentwise, with a flow consisting of an aqueous solution of an acid chosen from methanesulfonic acid, hydrochloric acid or a mixture of these two acids, at a temperature of between 80 and 130° C.

4 Claims, 1 Drawing Sheet



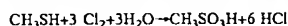
The diagram illustrates a chemical process for producing and absorbing HCl gas. The main components and their connections are as follows:

- HCl gas input:** HCl gas enters from the left, passing through a valve (1) and a CMS (Chemical Mass Separator) unit (2).
- Reaction Column:** The gas then enters a vertical reaction column (3) which contains a catalyst bed (4). The column is divided into sections labeled 5, 6, 7, 8, and 9. A temperature sensor (14) is located in section 5. A stirrer (16) is at the top of the column. A gas outlet (17) is at the top, and a gas inlet (18) is at the bottom. A gas outlet (19) is also shown on the side of the column.
- Absorption Column:** The gas then enters a vertical absorption column (20) which contains an absorption liquid (21). The column is divided into sections labeled 22 and 23. A gas outlet (24) is at the bottom, and a gas inlet (25) is at the top.
- Process Flow:** The gas flows from the reaction column (3) through the absorption column (20) and then through a series of pipes (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24) to the final product (24).
- Labels:** The diagram includes various labels for components and flow paths, such as 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, and 24.

PURIFICATION OF HYDROCHLORIC ACID OBTAINED AS BY-PRODUCT IN THE SYNTHESIS OF METHANESULFONIC ACID

The present invention relates to the field of methane-sulfonic acid (referred to hereinbelow as MSA) and more particularly concerns a process for purifying the hydrochloric acid obtained as by-product during the synthesis of MSA.

The synthesis of MSA from methyl mercaptan and chlorine is generally performed according to the reaction:



According to one corresponding manufacturing process, the methyl mercaptan and chlorine are introduced in gaseous form into a reactor as a homogeneous phase containing an aqueous solution of MSA, and brought to a temperature of between 90 and 110° C. The MSA produced by the reaction is evacuated in the form of an aqueous solution from the bottom of the reactor and the hydrogen chloride (in gaseous form) is evacuated from the top.

The amount of hydrogen chloride obtained as by-product via this process is very large and there is thus great interest in upgrading it financially, in particular in the form of hydrochloric acid.

However, during the reaction that leads to MSA, large amounts of a relatively volatile intermediate, methanesulfonyl chloride $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (also referred to hereinbelow as MSC) are produced in the reactor, a portion of which intermediate is entrained in the gaseous stream (or flow) of hydrogen chloride evacuated from the top of the reactor. When this gaseous flow is placed in contact with water in an absorption column in order to produce hydrochloric acid (operation known as extraction), the MSC is converted by hydrolysis into MSA, which contaminates the hydrochloric acid solution thus obtained, thereby making it unfit for a certain number of applications.

Patent application EP 894 765 (U.S. Pat. No. 6,190,635) discloses a process for purifying the hydrochloric acid obtained as by-product in the synthesis of MSA, which overcomes this drawback.

According to the said process, the excess MSC present in the gaseous flow of hydrogen chloride evacuated from the top of the reactor is, in a first stage, removed by washing the said flow, in the region of room temperature, with a flow consisting of some of the MSA produced by the reaction. However, since the gaseous stream after this first step is at a temperature in the region of 20° C., it may still contain up to about 9000 ppm of MSC, which are liable to lead, for example, to a 33% by weight hydrochloric acid solution containing from 1500 to 2500 ppm of MSA. In the present text, the percentages indicated correspond, in the absence of contrary indications, to weight percentages.

It is for this reason that EP 894 765 (U.S. Pat. No. 6,190,635) teaches a second purification step, which consists in injecting (into the gaseous flow of hydrogen chloride) an amount of water that is between 0.01% and 20% of the mass of hydrogen chloride, at a temperature of less than or equal to 15° C.

This second step has the effect of lowering the MSC content of the gaseous stream of HCl to a value which, varying according to the operating conditions, is from about 100 to 300 ppm, and at least 24 ppm.

These values are, however, liable to lead to concentrations of residual MSA or MSC in the hydrochloric acid (obtained by extraction of the gaseous stream of hydrogen chloride) that are still too high with regard to a certain number of applications, especially "food" applications, among which

mention may be made of the treatments for regeneration of the resins used in water softeners.

One aim of the present invention is thus to recover the hydrogen chloride obtained as by-product in the process for manufacturing MSA, in the form of a hydrochloric acid solution having a more reduced content of MSA.

Another aim of the present invention is to further lower the content of MSC in the flow of hydrogen chloride gas leaving the reactor.

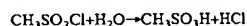
It has now been found that these aims are totally or partially achieved by the purification process according to the invention.

One subject of the present invention is thus a process for purifying the hydrochloric acid obtained as by-product in the synthesis of MSA, characterized in that the gaseous flow of hydrogen chloride evacuated from the top of the synthesis reactor is placed in contact in a treatment column, counter-currentwise, with a flow consisting of an aqueous solution of an acid chosen from methanesulfonic acid, hydrochloric acid or a mixture of these two acids, at a temperature of between 80 and 130° C.

Flows of MSA and of hydrochloric acid are readily available in the manufacturing plants performing the synthesis of MSA.

This process advantageously makes it possible to lower the MSC content of the gaseous flow of hydrogen chloride evacuated from the top of the reactor to a value of less than 0.1 ppm, which is thus very much lower than the value obtained via the process described by EP 894 765 (U.S. Pat. No. 6,190,635). This also results in the possibility of obtaining, after aqueous extraction of the said gaseous stream, a hydrochloric acid solution whose total content of residual MSA and MSC is less than 5 ppm. Furthermore, this gain in purity of the gaseous flow of hydrogen chloride is obtained via a simpler process (in only one step) than the two-step process taught by EP 894 765 (U.S. Pat. No. 6,190,635). Finally, this process makes it possible to work at a pressure in the region of atmospheric pressure, which is also very advantageous in terms of simplification.

It appears that placing the MSC in contact with the aqueous solution of MSA and/or of hydrochloric acid, at a temperature within the range indicated, allows the hydrolysis reaction of the said MSC to MSA according to:



The MSA obtained in accordance with this hydrolysis reaction is moreover separated from the gaseous stream of hydrogen chloride by entrainment in the flow of acidic aqueous solution.

The gaseous flow of hydrogen chloride is thus introduced into the bottom of the treatment column, and the flow of acidic aqueous solution is introduced into the top of this column. The acidic flow, after being placed in contact with the flow of HCl gas (and entrainment of the MSA produced by the hydrolysis), is collected at the bottom of the treatment column and returned to the top of this same column by means of a suitable circuit comprising a pump and a heat exchanger for maintaining the temperature in the range from 80 to 130° C. This circuit also comprises an inlet for injection of pure water to compensate for the consumption of water by hydrolysis of the MSC, and a purge for evacuating some of the acidic aqueous solution so as to keep the MSA content of this solution constant.

According to one preferred variant of the process according to the invention, the gaseous flow of hydrogen chloride and the flow of acidic aqueous solution are placed in contact at a temperature of between 100 and 125° C.

The acidic aqueous solution may contain variable proportions of MSA possibly ranging from 0.1% to 90% and preferably between 50% and 70%. The purge (and thus also the amount of additional water injected into the circuit mentioned above) must thus be adjusted to the desired MSA content. The purge flow rate depends on the amount of MSC brought by the HCl gas to be purified. By way of example, if 51 g/h of HCl gas are treated, containing 0.9% of MSC that is totally hydrolysed to MSA with an acidic aqueous solution containing 10% MSA, 3.85 ml/h of this solution needs to be purged in order to evacuate the 0.385 g/h of MSA formed. An equivalent amount of water is thus added.

DESCRIPTION OF FIG. 1

The laboratory device described in the attached single FIG. 1 is used. This device, designed to treat a gaseous flow of 35 litres/hour of hydrogen chloride (about 57 g/h), is made of glass with polytetrafluoroethylene (PTFE) pipes.

Pure MSC is used as fluid for saturating a flow of hydrogen chloride from a pressurized pure gas bottle. The stream (2) of HCl gas is passed through the saturator (1) containing MSC in liquid form, the said stream leaves saturated with MSC, and is conveyed via the conduits (3) and (4) to a treatment column (C) with a cross section of 26 mm, comprising two main parts:

- a heat-exchange and hydrolysis zone (5) filled with 2 mm Raschig rings to a height of 30 cm, the heat exchange taking place by means of a jacket (6 and 7) through which flows a heat-exchange fluid,

- a reboiling zone (8), which is itself provided with its own heat-exchange system comprising a heating mantle (9).

The transfer and recycling of the flow of acidic aqueous solution are performed by a circuit comprising the pump (12), the pipes (11 and 13) and the dispersion system (14) at the top of the column (C). Additional pure water is injected via the pipe (15) and purging takes place via the pipe (10).

After passing through the heat-exchange and hydrolysis zone, the gaseous flow comprising the hydrogen chloride and the entrained condensates and steam enters the conduit (16) and passes through the condenser (17). It is then directed via the conduit (18) into the separator (19).

This separator (19) is intended to retain the last possible liquid droplets entrained by the gaseous stream, which are evacuated via the conduit (22). To do this, it is equipped with a coat (20) 5 centimetres thick consisting of packed quartz wool, which is, before being installed, washed with concentrated hydrochloric acid, rinsed with distilled water and dried with anhydrous alcohol.

The hydrogen chloride gaseous stream thus purified is then conveyed via the conduit (21) into an aqueous extraction column (22). This column (22), fed with water via the conduit (23), is thermostatically regulated and operates semi-continuously to produce at (24) hydrochloric acid with a titre of 33% or 35%, depending on the need.

The same column (22) is used to control the MSC titre of the contaminated hydrogen chloride stream to be treated, doing so by circulating the HCl gaseous flow charged with MSC directly from the saturator (1) to the column (22) via the conduits (3) and (25). The MSC titre of the said stream is then calculated from the MSA titre measured after aqueous extraction in the column (22).

The examples that follow are given purely as illustrations of the invention and should not in any way be interpreted as limiting its scope.

EXAMPLE 1

Purification of an HCl Gaseous Flow Containing MSC by Placing in Contact with a Flow of an Aqueous Solution of MSA

The hydrogen chloride from the pressurized pure gas bottle is diffused in the MSC saturator (1) maintained at a temperature of 18.3° C., at a flow rate of 51.5 g/h (i.e. 33.86 l/h). The HCl gaseous flow thus becomes charged with 7120 ppm of MSC vapour.

It then enters at the bottom of the treatment column (C) counter-currentwise relative to a flow of acidic aqueous solution consisting initially of 70% MSA, brought to 120° C. This aqueous flow is injected in closed circuit into the column at a flow rate of five litres/hour.

The purified gaseous flow then passes through the separator (19) and is absorbed in the water of the extraction column (22), the flow rate of which is adjusted to obtain a hydrochloric acid solution with an approximate titre of 33%.

An MSC titre of less than 0.1 ppm and an MSA titre of less than 1 ppm are measured for the hydrochloric acid solution thus obtained.

EXAMPLE 2

Purification of an HCl Gaseous Flow Containing MSC by Placing in Contact with a Flow of an Aqueous Hydrochloric Acid Solution

Example 1 is repeated, replacing the acidic aqueous solution containing 70% MSA with a solution containing 20% hydrochloric acid, close to the azeotropic composition (20.22% HCl).

The temperature of the hydrolysis column is stabilized at between 105 and 110° C. (it is known that the boiling point of the water/HCl azeotrope is 108° C. at 760 torr).

The same result is obtained.

The invention claimed is:

1. A process for purifying hydrogen chloride obtained as by-product in the synthesis of methanesulfonic acid comprising:

- passing a gaseous flow of hydrogen chloride obtained from a methanesulfonic acid synthesis reactor through a treatment column, in counter-current mode, with a flow of an aqueous solution of an acid selected from the group consisting of methanesulfonic acid, hydrochloric acid and a mixture thereof, at a temperature of between 80 to 130° C. to remove methanesulfonic chloride from the hydrogen chloride flow.

2. Process according to claim 1, wherein the gaseous flow of hydrogen chloride is introduced into the bottom of the treatment column and the flow of acidic aqueous solution is introduced into the top of said column.

3. Process according to claim 1, wherein the flow of acidic aqueous solution, after being placed in contact with the flow of hydrogen chloride gas, is collected at the bottom of the treatment column and returned into the top of said column.

4. Process according to one of claim 1, wherein the gaseous flow of hydrogen chloride and the flow of acidic aqueous solution are placed in contact at a temperature of between 100 and 125° C.

* * * * *